



AH

PCT ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL
Oficina Internacional
SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(51) Clasificación Internacional de Patentes ⁷ : C01B 39/48, B01J 29/89, C07D 301/12	A1	(11) Número de publicación internacional: WO 00/44670 (43) Fecha de publicación internacional: 3 de Agosto de 2000 (03.08.00)
(21) Solicitud internacional: PCT/ES00/00030 (22) Fecha de la presentación internacional: 27 de Enero de 2000 (27.01.00) (30) Datos relativos a la prioridad: P 9900214 29 de Enero de 1999 (29.01.99) ES (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS [ES/ES]; Calle Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA [ES/ES]; Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). (72) Inventores; e (75) Inventores/solicitantes (sólo US): CORMA CANOS, Avelino [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Naranjos, E-46022 Valencia (ES). DOMINE, Marcelo Eduardo [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Naranjos, E-46022 Valencia (ES). PEÑA LOPEZ, Maria Lourdes [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Naranjos, E-46022 Valencia (ES). REY GARCIA, Fernando [ES/ES];	Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Naranjos, E-46022 Valencia (ES). (74) Mandatario: OJEDA GARCIA, Pedro; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Calle Serrano, 113, E-28006 Madrid (ES). (81) Estados designados: CA, JP, US, Patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, NL, PT, SE). Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional. Antes de la expiración del plazo previsto para la modificación de las reivindicaciones, será publicada nuevamente si se reciben modificaciones.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PREPARING MCM-48-TYPE MESOPOROUS TITANOSILICATES AND THEIR USE AS CATALYSTS IN SELECTIVE OXIDATION REACTIONS (54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TITANOSILICATOS MESOPOROSOS TIPO MCM-48, Y SU USO COMO CATALIZADOR EN REACCIONES DE OXIDACION SELECTIVA (57) Abstract The invention relates to a method for preparing MCM-48-type mesoporous titanosilicates which may or may not have organic groups on their surfaces. Titanium may be incorporated through direct synthesis by adding titanium precursor to the synthesis gel or by anchoring titanium compounds on a silica surface. Said compounds are used as catalysts in selective oxidation processes of organic compounds with organic or inorganic peroxides. (57) Resumen Procedimiento para la preparación de titanosilicatos mesoporosos tipo MCM-48, que pueden presentar o no grupos orgánicos anclados en su superficie. La incorporación de titanio puede realizarse mediante síntesis directa, en la que un precursor de titanio es adicionado al gel de síntesis, o bien mediante anclaje de compuestos de titanio sobre una superficie de sílice. Estos compuestos son empleados como catalizadores en procesos de oxidación selectiva de compuestos orgánicos con peróxidos orgánicos o inorgánicos.		

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AL	Albania	ES	España	LS	Lesotho	SI	Eslovenia
AM	Armenia	FI	Finlandia	LT	Lituania	SK	Eslovaquia
AT	Austria	FR	Francia	LU	Luxemburgo	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabón	LV	Letonia	SZ	Swazilandia
AZ	Azerbaiyán	GB	Reino Unido	MC	Mónaco	TD	Chad
BA	Bosnia y Herzegovina	GE	Georgia	MD	República de Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tayikistán
BE	Bélgica	GN	Guinea	MK	Ex República Yugoslava de Macedonia	TM	Turkmenistán
BF	Burkina Faso	GR	Grecia	ML	Mali	TR	Turquía
BG	Bulgaria	HU	Hungría	MN	Mongolia	TT	Trinidad y Tabago
BJ	Benin	IE	Irlanda	MR	Mauritania	UA	Ucrania
BR	Brasil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarús	IS	Islandia	MX	México	US	Estados Unidos de América
CA	Canadá	IT	Italia	NE	Níger	UZ	Uzbekistán
CF	República Centroafricana	JP	Japón	NL	Países Bajos	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Noruega	YU	Yugoslavia
CH	Suiza	KG	Kirguistán	NZ	Nueva Zelanda	ZW	Zimbabue
CI	Côte d'Ivoire	KP	República Popular Democrática de Corea	PL	Polonia		
CM	Camerún	KR	República de Corea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakstán	RO	Rumania		
CU	Cuba	LC	Santa Lucía	RU	Federación de Rusia		
CZ	República Checa	LI	Liechtenstein	SD	Sudán		
DE	Alemania	LK	Sri Lanka	SE	Suecia		
DK	Dinamarca	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estonia						

TÍTULO

Procedimiento para la preparación de titanosilicatos mesoporosos tipo MCM-48, y su uso como catalizador en reacciones de oxidación selectiva.

5 CAMPO DE LA TÉCNICA

Materiales catalíticos

ANTECEDENTES

10 Recientemente se ha puesto de manifiesto que silicotitanatos con estructuras MFI, MEL y BEA son catalizadores activos en reacciones de epoxidación selectiva de olefinas, así como en otras reacciones de oxidaciones de compuestos orgánicos tales como alcanos, sulfuros, fenol, etc. Sin embargo, estos materiales presentan serias limitaciones difusionales cuando se intentan procesar reactivos voluminosos. Esta limitación ha sido subsanada
15 mediante el empleo de sólidos mesoporosos con estructuras tipo MCM-41 conteniendo Ti en su composición aprovechando que estos materiales pueden ser preparados con sistemas de canales con diámetros comprendidos entre 15 a 300 Å. Sin embargo, estos catalizadores mesoporosos presentan una menor actividad y selectividad intrínseca en reacciones de epoxidación de olefinas que sus análogos zeolíticos debido probablemente a la distintas
20 propiedades de adsorción y al diferente entorno de coordinación de los centros activos de Ti (IV).

Se ha observado que la modificación de las propiedades de adsorción tras un proceso de sililación mejora tanto la conversión como la selectividad a los productos deseados en reacciones de epoxidación de olefinas.

25 Si las propiedades catalíticas de materiales Ti-MCM-41 han sido ampliamente estudiadas, no se puede decir lo mismo de otros materiales con estructuras mesoporosas que contengan Ti en su estructura como es el caso de sólidos tipo Ti-MCM-48. Estos materiales poseen sistemas de poros con aperturas análogas a las encontradas en la MCM-41, pero a diferencia de esta, los sistemas de poros tienen una estructura tridireccional, lo que facilita la
30 difusión de los reactivos. Además estos materiales, para un mismo diámetro de poro que la MCM-41, presentan una mayor superficie específica. Por todo ello son unos excelentes candidatos para su empleo en procesos de oxidación selectiva.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En esta invención se reclama el empleo de catalizadores mesoporosos tipo MCM-48 basados en sílice conteniendo Ti en su composición, que pueden o no presentar grupos orgánicos anclados en su superficie, en procesos de oxidación selectiva de olefinas con hidroperóxidos orgánicos como terbutilhidroperóxido o hidroperóxido de cumeno, sin ser estos ejemplos limitantes.

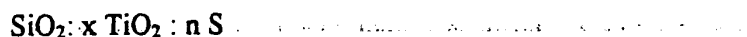
Esta reacción se lleva a cabo poniendo en contacto una mezcla reactiva que contiene la olefina y el hidroperóxido orgánico o inorgánico con el catalizador sólido mesoporoso tipo MCM-48 a una temperatura comprendida entre 10 y 200°C con agitación constante durante tiempos de reacción que pueden variar entre 5 minutos a 24 horas dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción empleadas. Asimismo, esta reacción puede llevarse a cabo en un reactor continuo en el que la mezcla reactiva, conteniendo la olefina y el hidroperóxido, se hace pasar a través de un lecho catalítico a una temperatura comprendida entre 10 y 400°C, empleando velocidades especiales entre 10 y 0.01 h⁻¹.

Las propiedades de hidrofiliidad-hidrofobicidad del catalizador pueden ser modificadas mediante anclaje de compuestos organosilíceos en la superficie del sólido mesoporoso tipo MCM-48 y adecuar estas a las características específicas de los reactivos. La incorporación de Titanio en el catalizador mesoporoso tipo MCM-48 puede realizarse mediante síntesis directa, en el que un precursor de Titanio es adicionado al gel de síntesis, o bien mediante anclaje de compuestos de titanio sobre una superficie de sílice que dan lugar a especies de Ti aisladas tras un proceso de calcinación. Por último, en el caso de utilizar compuestos orgánicos directores de estructura durante la síntesis del material mesoporoso tipo MCM-48, la eliminación de las especies orgánicas que se encuentran en el interior de los poros del material mesoporoso tipo MCM-48 puede llevarse a cabo mediante calcinación del catalizador o mediante extracción química de los mismos.

De esta forma se han obtenido catalizadores altamente activos y selectivos en procesos de oxidación selectiva de olefinas.

En la presente invención se describe un procedimiento mediante el cual se obtienen productos de oxidación de olefinas, fundamentalmente epóxidos, aldehidos o cetonas, con elevadas conversiones y selectividades. Este método se fundamenta en el empleo de catalizadores sólidos mesoporosos tipo MCM-48 basados en sílice que contienen titanio en su composición.

El catalizador antes de eliminar el orgánico ocluido en sus poros tiene la siguiente composición molar:



donde x puede variar entre 0.0001 y 0.5, S puede ser compuesto orgánico, como por ejemplo un surfactante catiónico, aniónico o neutro. Los surfactantes catiónicos responden a la fórmula $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Q}^+$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro de los surfactantes catiónicos que pueden incorporarse a la composición del gel los llamados surfactantes geminales, $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{QR}_4\text{QR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ o $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Q}(\text{R}_4\text{R}_5\text{QR}_6\text{QR}_4\text{R}_5)\text{Q}_n\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ donde Q es un nitrógeno o fósforo y al menos uno de los sustituyentes R_1 - R_6 es un grupo alquilo o arilo con más de seis átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 - R_6 son hidrógenos o grupos alquilo o arilo con menos de cinco átomos de carbono o mezclas de ellos. En estos casos dos de los grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 pueden estar interconectados dando lugar a compuestos ciclados. Los surfactantes catiónicos se introducen en la composición del gel de síntesis en forma de hidróxido, haluro, nitrato, sulfato, carbonato o silicato o mezclas de ellos. Ejemplos no limitantes de ellos son cetiltrimetilamonio, dodeciltrimetilamonio, cetilpiridinio, cetiltrimetilfosfonio, etc.

S podrá referirse también a un surfactante neutro, en cuyo caso responden a la fórmula $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Q}$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , o R_3 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 o R_3 es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos, siendo ejemplos no limitantes dodecilamina, cetilamina y cetilpiridina. También podrán actuar como surfactantes neutros compuestos que responden a la fórmula $n\text{R-EO}$ que consisten en un óxidos de alquilpolietileno, óxidos de alquil-antipolietileno y copolímeros de alquilpolipropileno y alquiletileno, siendo ejemplos no

limitantes los surfactantes comerciales denominados Tergitol 15-S-9, Triton X-114, Igepal RC-760, Pluronic 64 L, Tetronic y Sorbitan. También podrán ser incluidos en la formulación ésteres derivados de ácidos grasos obtenido por reacción con alcoholes de cadena corta, azúcares, aminoácidos, aminas y polímeros o copolímeros derivados del polipropileno, polietileno, poliacrilamida o polivinilalcohol, siendo ejemplos no limitantes lisolecitina, lecitina, dodecil éter de pentaóxietileno, fosfatidilaurildietanolamina, diglicerido de digalactosa y diglicerido de monogalactosa. El surfactante también puede ser un surfactante aniónico que responde a la fórmula RQ^- donde R es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y Q es un grupo carboxílico, fosfato o sulfato, siendo ejemplos no limitantes el dodecilsulfato, ácido esteárico, Aerosol OT y fosfolípidos tales como fosfatil-colina y fosfatilo de dietanolamina. y n puede variar entre 0 y 0.5.

La síntesis de estos catalizadores mesoporosos tipo MCM-48 se lleva cabo preparando un gel de composición molar:



donde x puede tomar valores entre 0.0001 y 0.5, S puede ser un surfactante catiónico, aniónico o neutro. Los surfactantes catiónicos responden a la fórmula $R_1R_2R_3R_4Q$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro de los surfactantes catiónicos que pueden incorporarse a la composición del gel los llamados surfactantes geminales, $R_1R_2R_3QR_4QR_1R_2R_3$ o $R_1R_2R_3Q(R_4R_5QR_6QR_4R_5)_nQR_1R_2R_3$ donde Q es un nitrógeno o fósforo y al menos uno de los sustituyentes R_1 - R_6 es un grupo alquilo o arilo con más de seis átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 - R_6 son hidrógenos o grupos alquilo o arilo con menos de cinco átomos de carbono o mezclas de ellos. En estos casos dos de los grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 pueden estar interconectados dando lugar a compuestos ciclados. Los surfactantes catiónicos se introducen en la composición del gel de síntesis en forma de hidróxido, haluro, nitrato, sulfato, carbonato o silicato o mezclas de ellos. Ejemplos no limitantes de ellos son el cetiltrimetilamonio, el dodeciltrimetilamonio, cetilpiridinio, cetiltrimetilfosfonio, etc.

S podrá referirse también a un surfactante neutro, en cuyo caso responden a la fórmula $R_1R_2R_3Q$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , o R_3 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 o R_3 es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos, siendo ejemplos no limitantes dodecilamina, cetilamina y cetilpiridina. También podrán actuar como surfactantes neutros compuestos que responden a la fórmula $nR-EO$ que consiste en un óxidos de alquilpolietileno, óxidos de alquil-arilpolietileno y copolímeros de alquilpolipropileno y alquiletileno, siendo ejemplos no limitantes los surfactantes comerciales denominados Tergitol 15 S 9, Triton X-114, Igepal RC-760, Pluronic 64 L, Tetronic y Sorbitan. También podrán ser incluidos en la formulación ésteres derivados de ácidos grasos obtenido por reacción con alcoholes de cadena corta, azúcares, aminoácidos, aminas y polímeros o copolímeros derivados del polipropileno, polietileno, poliacrilamida o polivinilalcohol, siendo ejemplos no limitantes lisolecitina, lecitina, dodecil éter de pentaóxietileno, fosfatilo de dilaurildietanolamina, diglicerido de digalactosa y diglicerido de monogalactosa. El surfactante también puede ser un surfactante aniónico que responden a la fórmula RQ^- donde R es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y Q es un grupo sulfato, carboxílico, fosfato o sulfato, siendo ejemplos no limitantes el dodecilsulfato, ácido esteárico, Aerosol OT y fosfolípidos tales como fosfatil-colina y fosfatilo de dietanolamina. n puede variarse entre 0 y 5. TAAOH se refiere a un hidróxido de tetraalquilamonio, tetraarilamonio o arilaquilamonio, amonio, metal alcalino, alcalinoterreos o mezclas de ellos. m puede variarse entre 0 y 10.

La síntesis de estos materiales se lleva a cabo preparando una disolución acuosa, alcohólica o mezcla agua/alcohol conteniendo el TAAOH y el surfactante. En algunos casos, cuando el surfactante se adiciona en forma de hidróxido puede no ser necesaria la adición de TAAOH. Sobre la disolución resultante se adiciona con agitación constante y a temperaturas comprendidas entre 0 y 90°C una fuente de silicio pura o en disolución. Finalmente, se añade a la mezcla reactiva una fuente de titanio pura o en disolución. Como fuentes de Ti y/o Si se pueden emplear óxidos, oxihidróxidos, alcóxidos, haluros o cualquiera de sus sales, y en general cualquier compuesto de Ti y/o Si susceptible de ser hidrolizado en las condiciones de reacción.

La mezcla resultante se agita hasta completa homogeneidad durante tiempos comprendidos entre 0.1 minutos y 60 horas con el fin de eliminar parte o la totalidad de los alcoholes que se pudieran haber introducido en el gel de síntesis.

La mezcla resultante se calienta entre 20 y 200°C durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 60 horas. Los sólidos finales se separan de las aguas madres, se lavan con agua, alcohol o mezclas agua-alcohol y se secan.

El orgánico ocluido en los poros de los materiales puede ser eliminado mediante calcinación a temperaturas comprendidas entre 300 y 1100°C, o bien se extrae por en condiciones supercríticas utilizando mezclas de alcohol-agua, o cualquier otra mezcla acuosa susceptible de presentar un cierto carácter ácido débil en condiciones supercríticas. El orgánico ocluido se puede extraer también mediante tratamiento con una mezcla de uno o varios ácidos minerales u orgánicos en un disolvente que puede ser agua, alcohol, hidrocarburos o mezclas de ellos. Como ácidos se prefieren ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido acético, ácido mono, di o tricloroacético, ácido mono, di o trifluoroacético, siendo estos ejemplos no limitantes. Este tratamiento tiene por objeto extraer el surfactante u otro residuo orgánico que pueda quedar ocluido dentro de los poros del catalizador. Este tratamiento se lleva cabo a temperaturas comprendidas entre 0 y 250°C en una o más etapas sucesivas de extracción, aunque generalmente dos o tres etapas suelen ser suficientes para extraer la totalidad del orgánico del interior de los poros. La duración de este tratamiento esta comprendida entre 10 minutos y 40 horas dependiendo del ácido o mezcla de ácidos empleado, la temperatura de extracción, el disolvente y la relación líquido/sólido, siendo el rango preferido para esta última entre 5 y 100 g.g⁻¹.

Estos catalizadores responden a la formula química:



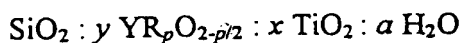
donde x puede variar entre 0.00001 y 0.25, preferentemente entre 0.0001 y 0.1 y a depende del grado de hidratación del material pudiendo variar entre 0 y 2. Estos catalizadores poseen una elevada superficie específica comprendida entre 200 y 1500 m².g⁻¹ y presentan una banda intensa en el espectro UV-vis centrada alrededor de 220 nm, lo que indica la presencia de Ti en entornos tetraédricos. Estos catalizadores son activos y selectivos en reacciones de epoxidación de olefinas.

Estos materiales también se pueden preparar mediante anclaje de especies de Ti sobre la superficie hidroxilada de un material mesoporoso tipo MCM-48 puramente silíceo. En este caso se prepara el precursor silícico de forma análoga al anteriormente expuesto, pero no se incluye ningún reactivo que contenga titanio en su preparación. El sólido mesoporoso tipo MCM-48 puramente silícico se deshidrata y se pone en contacto con un compuesto de titanio en fase gas o en disolución orgánica estando presente eventualmente un catalizador que favorezca la reacción entre los grupos Si-OH del material mesoporoso tipo MCM-48 y el compuesto de titanio, siendo el catalizador una amina, amoniaco o un hidróxido orgánico o inorgánico. Como compuestos de titanio se prefieren: haluros de titanio, alcóxidos de titanio, diclorotitanoceno o complejos de titanio en los que el átomo de titanio está coordinado por un grupo dionato como acetilacetato, hexafluorotitanato amónico o sódico y cualquier complejo o sal iónica que contenga titanio en su composición y pueda ser susceptible de reaccionar con un grupo Si-OH en las condiciones de preparación del material reivindicado. El exceso de reactivos se elimina por lavado y/o tratamiento térmico en atmósfera inerte, seguido por calcinación en aire en condiciones tales en las que se elimina la materia orgánica o halógenos que pudieran estar presentes en el material.

Estos materiales poseen una elevada superficie específica comprendida entre 200 y 1500 m²·g⁻¹ y presentan una banda intensa en el espectro UV-vis centrada alrededor de 220 nm, lo que indica la presencia de Ti en entornos tetraédricos. Estos catalizadores son activos y selectivos en reacciones de epoxidación de olefinas.

En una etapa adicional el material puede ser tratado con un agente metilante. Esta metilación se lleva a cabo utilizando R₁R₂R₃(R')Y, R₁R₂(R')₂Y, R₁(R')₃Y o R₁R₂R₃Y-NH-Y R₁R₂R₃ en donde R₁, R₂ y R₃ son grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser H o grupos alquilo o arilo que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos. R' es un grupo hidrolizable en las condiciones de preparación como por ejemplo grupos alcóxido o haluro. Y es un metal entre los que se prefiere Si, Ge, Sn o Ti. Siendo los procedimientos de metilación bien conocidos en el arte. De esta manera se funcionalizan la mayor parte de los grupos Si-OH y Ti-OH presentes en el material original.

La composición química del material resultante metilado viene definida como:



donde R es hidrógeno o un grupo alquilo, arilo o poliaromático, iguales o distintos entre sí, que puede o no estar funcionalizado con grupos ácido, amino, tiol, etc. y se encuentra
5 unido directamente a los átomos que componen la estructura por medio de enlaces C-Y, Y puede ser Si, Ge, Sn o Ti, p puede variarse entre 1 y 3, y puede tomar valores comprendidos entre 0.0001 y 1, x puede variar entre 0.00001 y 0.25, preferentemente entre 0.0001 y 0.1 y α depende del grado de hidratación del material pudiendo variar entre 0 y 2.

10 Los materiales metilados poseen una elevada superficie específica comprendida entre 100 y 1500 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y presentan una banda intensa en el espectro UV-vis centrada alrededor de 220 nm, lo que indica la presencia de Ti en entornos tetraédricos. Estos catalizadores son activos y selectivos en reacciones de epoxidación de olefinas.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de estos materiales y la aplicación
15 de los mismos a la reacción de oxidación selectiva de olefinas.

Ejemplo 1: Preparación de un catalizador mesoporoso con estructura MCM-48 conteniendo Ti en su composición.

20 200 g de Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) se disuelven en 600 g de agua destilada. Para llevar a cabo el intercambio aniónico de OH^- por Br^- , se ponen en contacto esta disolución con 500 g de resina Dowex SBR a temperatura ambiente durante 12 horas. La disolución resultante se filtra y se repite el proceso de intercambio. La concentración final de OH se determina por valoración con HCl (0.1M) con fenolftaleína siendo de $5.87\cdot 10^{-4}$ moles $\cdot\text{g}_{\text{dis}}^{-1}$, mientras que la concentración de iones bromuro en disolución está
25 por debajo del límite de detección de un electrodo selectivo de bromuros, por lo que se considera que la concentración de iones CTA^+ es igual a la de OH^- y el grado de intercambio aniónico del 100%.

92.18 g de disolución de CTAOH se diluyen con 280.60 g de agua. A esta disolución se le añaden 3.427 g de tetraetóxido de titanio (TEOT) manteniéndose con
30 agitación constante a temperatura ambiente durante 2 horas hasta completa disolución del TEOT, adicionándose 60.00 g de sílice. La mezcla resultante se agita hasta homogeneidad completa durante 1 hora a temperatura ambiente y se introduce en un autoclave a 150°C

durante 6 horas. El gel resultante se filtra, se lava exhaustivamente y se seca a 60°C durante 12 horas. Este material presenta un diagrama de difracción de rayos X como el mostrado en la figura 1, característico de la estructura MCM-48. Además, este sólido presenta una banda a 210 nm en el espectro UV-vis asignada a la presencia de especies de Ti aisladas en entornos tetraédricos.

Ejemplo 2: Activación de un catalizador como el descrito en el ejemplo 1 por calcinación.

3.00 g de material descrito en el ejemplo 1 se disponen en un reactor tubular de cuarzo y se hace pasar una corriente de nitrógeno seco de 150 ml·min⁻¹ mientras se eleva la temperatura hasta 540°C a 3°C·min⁻¹. Una vez alcanzada la temperatura se mantiene el paso de nitrógeno durante 60 minutos, transcurridos los cuales, el flujo de nitrógeno se cambia por un flujo de aire seco de 150 ml·min⁻¹. La calcinación se prolonga durante 360 minutos más y el sólido se enfría a temperatura ambiente. Este tratamiento térmico permite eliminar completamente todo el orgánico ocluido en los poros del material.

Este sólido presenta un diagrama de difracción de rayos X característico de la estructura MCM-48, una superficie específica de 1230 m²·g⁻¹, así como una banda en el espectro UV-vis centrada a 210 nm.

Ejemplo 3: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 2 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de ciclohexeno.

300 mg del material descrito en el ejemplo 2, se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 4500 mg de ciclohexeno y 1538 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5h. La conversión de ciclohexeno con respecto al máximo posible, es del 34 % con una selectividad al epóxido del 100 %.

Ejemplo 4: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 2 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de α -pineno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 2 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C que contiene 1140 mg de α -pineno y 1890 de hidroperóxido de cumeno. La
5 mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 0.5 horas de reacción. La conversión de α -pineno es del 15 % y los rendimientos al epóxido y al aldehído camfolénico son del 6 % y del 7 %, respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 47 %.

Ejemplo 5: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 2 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de terpinoleno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 2 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C, que contiene 1135 mg de terpinoleno y 1380 mg de tertbutilhidroperóxido. La
mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5 horas. La conversión
de terpinoleno con respecto al máximo posible, es del 30 % con una selectividad a los
15 distintos epóxido del 62 %.

Ejemplo 6: Metilación de un material como el descrito en el ejemplo 2.

2.0 g de la muestra obtendrá en el ejemplo 2 se deshidratan a 100°C y 10^{-3} Tor durante 2 horas. La muestra se enfría, y a temperatura ambiente se adiciona una disolución
20 de 1.88g de hexametildisilazano $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ en 30g de tolueno. La mezcla resultante se refluje a 120°C durante 90 minutos y se lava con tolueno. El producto final se seca a 60°C.

Este sólido presenta un diagrama de difracción de Rayos X característico de la estructura MCM-48, una superficie específica de $1195 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, así como una banda en el
25 espectro UV-vis centrada a 210 nm. Además el espectro de ^{29}Si -MAS-RMN presenta una banda de resonancia a -10 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

Ejemplo 7: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 6 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de ciclohexeno.

300 mg del material descrito en el ejemplo 6 se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 4500 mg de ciclohexeno y 1538 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5 h. La conversión de ciclohexeno con respecto al máximo posible, es del 55 % con una selectividad al epóxido del 100 %.

Ejemplo 8: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 6 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de α -pineno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 6 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C que contiene 1140 mg de α -pineno y 1890 de hidroperóxido de cumeno. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 0.5 horas de reacción. La conversión de α -pineno es del 30 % y los rendimientos al epóxido y al aldehído camfolénico son del 23 % y del 3 %, respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 92 %.

Ejemplo 9: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 6 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de terpinoleno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 6 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C, que contiene 1135 mg de terpinoleno y 1380 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5 horas. La conversión de terpinoleno con respecto al máximo posible, es del 80 % con una selectividad a los distintos epóxido del 70 %

Ejemplo 10: Activación de un material como el descrito en el ejemplo 1 por extracción química.

5.5 g de muestra como la descrita en el ejemplo 1 son tratados con 276.4 g de una disolución de 0.05 M de ácido sulfúrico en etanol. Esta suspensión se agita a reflujo durante una hora. El sólido se recupera por filtración y se lava con etanol hasta pH neutro. El sólido resultante se seca a 100°C durante 30 minutos. Obteniéndose 3.51 g de producto. El sólido resultante se somete a una segunda etapa de extracción en la que 3.5 g de sólido se adicionan a una disolución de ácido clorhídrico 0.15 M en etanol/heptano

(48:52), empleándose una relación líquido/sólido de 50. Esta suspensión se refluye con agitación constante durante 24 horas, filtrándose y lavándose con etanol. El sólido resultante se seca a 60°C durante 12 horas.

Este sólido presenta un Diagrama de difracción de Rayos X característico de MCM-48 y una superficie específica de $1260\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, así como una banda en el espectro UV-vis centrada a 210 nm.

Ejemplo 11: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 10 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de ciclohexeno.

300 mg del material descrito en el ejemplo 10 se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 4500 mg de ciclohexeno y 1538 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5h. La conversión de ciclohexeno con respecto al máximo posible, es del 80% con una selectividad al epóxido del 91%.

Ejemplo 12: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 10 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de α -pineno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 10 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C que contiene 1140 mg de α -pineno y 1890 de hidroperóxido de cumeno. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 0.5 horas de reacción. La conversión de α -pineno es del 10 % y las selectividades al epóxido y al aldehído camfolénico son del 60 % y del 8 %, respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 30 %.

Ejemplo 13: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 10 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de terpinoleno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 10 se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 1135 mg de terpinoleno y 1380 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5 horas. La conversión de terpinoleno con respecto al máximo posible, es del 42 % con una selectividad a los distintos epóxido del 60 %.

Ejemplo 14: Metilación de un material como el descrito en el ejemplo 10.

2.0 g de la muestra obtendrá en el ejemplo 10 se deshidratan a 100°C y 10^{-3} Tor durante 2 horas. La muestra se enfría, y a temperatura ambiente se adiciona una disolución de 1.88g de hexametildisilazano $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ en 30g de tolueno. La mezcla resultante se refluje a 120°C durante 90 minutos y se lava con tolueno. El producto final se seca a 60°C.

Este sólido presenta un diagrama de difracción de Rayos X característico de la estructura MCM-48, una superficie específica de $1205 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, así como una banda en el espectro UV-vis centrada a 210 nm. Además el espectro de ^{29}Si -MAS-RMN presenta una banda de resonancia a -10 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

Ejemplo 15: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 14 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de ciclohexeno.

300 mg del material descrito en el ejemplo 14 se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 4500 mg de ciclohexeno y 1538 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5h. La conversión de ciclohexeno con respecto al máximo posible, es del 95 % con una selectividad al epóxido del 99 %.

Ejemplo 16: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 14 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de α -pineno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 14 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C que contiene 1140 mg de α -pineno y 1890 de hidroperóxido de cumeno. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 8 horas de reacción. La conversión de α -pineno es del 49 % y las selectividades al epóxido y al aldehído camfolénico son del 83 % y del 7 %, respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 50 %.

Ejemplo 17: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 14 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de terpinoleno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 14 se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 1135 mg de terpinoleno y 1380 mg de tertbutilhidroperóxido.

5 La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5 horas. La conversión de terpinoleno con respecto al máximo posible, es del 84 % con una selectividad a los distintos epóxido del 64 %.

Ejemplo 18: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 14 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de limoneno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 14 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C, que contiene 1157 mg de limoneno y 1363 mg de tertbutilhidroperóxido.

La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5 horas. La conversión de limoneno con respecto al máximo posible, es del 73 % con una selectividad
15 a los distintos epóxido del 75 %.

Ejemplo 19: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 14 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de isopreno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 14 se introducen en un reactor de vidrio a 35°C, que contiene 2202 mg de isopreno y 901 mg de tertbutilhidroperóxido. La
20 mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5 horas. La conversión de isopreno con respecto al máximo posible, es del 54 % con una selectividad a los distintos epóxido del 60 %.

Ejemplo 20: Preparación de un soporte mesoporoso con estructura MCM-48 puramente silícico.

200 g de Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) se disuelven en 600 g de agua destilada. Para llevar a cabo el intercambio aniónico de OH⁻ por Br⁻, se ponen en contacto esta disolución con 500 g de resina Dowex SBR a temperatura ambiente durante 12 horas.

30 La disolución resultante se filtra y se repite el proceso de intercambio. La concentración final de OH⁻ se determina por valoración con HCl (0.1M) con fenolftaleína siendo de $5.87 \cdot 10^{-4}$ moles·g_{dis}⁻¹, mientras que la concentración de iones bromuro en disolución está

por debajo del límite de detección de un electrodo selectivo de bromuros, por lo que se considera que la concentración de iones CTA^+ es igual a la de OH^- y el grado de intercambio aniónico del 100%.

92.18 g de disolución de CTAOH se diluyen con 280.60 g de agua. A esta disolución se le añaden 60.00 g de sílice. La mezcla resultante se agita hasta homogeneidad completa durante 1 hora a temperatura ambiente y se introduce en un autoclave a 150°C durante 6 horas. El gel resultante se filtra, se lava exhaustivamente y se seca a 60°C durante 12 horas. Este material presenta un diagrama de difracción de rayos X como el mostrado en la figura 2, característico de la estructura MCM-48.

10 10.00 g de este material se disponen en un reactor tubular de cuarzo y se hace pasar una corriente de nitrógeno seco de 150 ml·min⁻¹ mientras se eleva la temperatura hasta 540°C a 3°C·min⁻¹. Una vez alcanzada la temperatura se mantiene el paso de nitrógeno durante 60 minutos, transcurridos los cuales, el flujo de nitrógeno se cambia por un flujo de aire seco de 150 ml·min⁻¹. La calcinación se prolonga durante 360 minutos más y el sólido se enfría a temperatura ambiente. Este tratamiento térmico permite eliminar completamente todo el orgánico ocluido en los poros del material.

Este sólido presenta un diagrama de difracción de rayos X característico de la estructura MCM-48 y una superficie específica de 1080 m²·g⁻¹.

20 **Ejemplo 21: Incorporación de la especie activa de titanio al soporte mesoporoso descrito en el ejemplo 20.**

La incorporación de titanio se lleva a cabo mediante anclaje de un compuesto de titanio sobre la superficie del precursor descrito en el ejemplo 20.

25 5 g del material descrito en el ejemplo 20 se deshidratan a 300 °C y vacío 10⁻³ mm de Hg durante 2 horas, adicionándose una disolución que contiene 0.079 g de dicloruro de titanoceno en 45 g de cloroformo anhidro. La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo atmósfera de Ar. A esta suspensión se le adiciona una disolución que contiene 0.063 g de trietilamina en 10 g de cloroformo. Se observa desprendimiento de gases blancos y el color de la disolución cambia de rojo-anaranjado a amarillo-anaranjado. Se prolonga la agitación durante una hora. El sólido se recupera por filtración y el exceso de reactivos se elimina por lavado exhaustivo con diclorometano. El sólido resultante se calcina a 540 °C en atmósfera de N₂ durante 1 hora prolongándose el

tratamiento térmico durante 6 horas más en aire. En estas condiciones todo el orgánico presente en el material es eliminado.

El material no presenta diferencias estructurales o texturales significativas respecto del precursor puramente siliceo, respondiendo a la siguiente composición molar:

5 $\text{SiO}_2 : 0.004 \text{TiO}_2 : 0.8\text{H}_2\text{O}$

El espectro UV-vis de este material presenta una banda estrecha a 220 nm asignada a la formación de especies monoméricas de titanio.

10 **Ejemplo 22: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 21 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de ciclohexeno.**

300 mg del material descrito en el ejemplo 21, se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 4500 mg de ciclohexeno y 1538 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5 h. La conversión de ciclohexeno con respecto al máximo posible, es del 32 % con una selectividad al epóxido del 97 %.

Ejemplo 23: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 21 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de α -pineno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 21 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C que contiene 1140 mg de α -pineno y 1890 de hidroperóxido de cumeno. La 20 mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 8 horas de reacción. La conversión de α -pineno es del 12 % y los rendimientos al epóxido y al aldehído camfolénico son del 8 % y del 2 %, respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 33 %.

25 **Ejemplo 24: Metilación de un material como el descrito en el ejemplo 21.**

2.0 g de la muestra obtenida en el ejemplo 21 se deshidratan a 100°C y 10^{-3} Tor durante 2 horas. La muestra se enfría, y a temperatura ambiente se adiciona una disolución de 1.88g de hexametildisilazano $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ en 30g de tolueno. La mezcla resultante se refluje a 120°C durante 90 minutos y se lava con tolueno. El producto final se 30 seca a 60°C.

Este sólido presenta un diagrama de difracción de Rayos X característico de la estructura MCM-48, una superficie específica de $1003 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, así como una banda en el

espectro UV-vis centrada a 210 nm. Además el espectro de ^{29}Si -MAS-RMN presenta una banda de resonancia a -10 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

Ejemplo 25: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 24 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de ciclohexeno.

300 mg del material descrito en el ejemplo 24 se introducen en un reactor de vidrio a 60°C, que contiene 4500 mg de ciclohexeno y 1538 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5 h. La conversión de ciclohexeno con respecto al máximo posible, es del 47 % con una selectividad al epóxido del 99 %.

Ejemplo 26: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 24 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de α -pineno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 24 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C que contiene 1140 mg de α -pineno y 1890 de hidroperóxido de cumeno. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 0.5 horas de reacción. La conversión de α -pineno es del 28 % y los rendimientos al epóxido y al aldehído camfolénico son del 22 % y del 4 %, respectivamente. La eficiencia de oxidante es del 44 %.

Ejemplo 27: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 24 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de terpinoleno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 24 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C, que contiene 1135 mg de terpinoleno y 1380 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5 horas. La conversión de terpinoleno con respecto al máximo posible, es del 78 % con una selectividad a los distintos epóxidos del 62 %.

Ejemplo 28: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 24 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de limoneno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 24 se introducen en un reactor de vidrio a 70°C, que contiene 1157 mg de limoneno y 1363 mg de tertbutilhidroperóxido.

5 La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5 horas. La conversión de limoneno con respecto al máximo posible, es del 77 % con una selectividad a los distintos epóxido del 72 %.

Ejemplo 29: Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 25 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación de isopreno.

150 mg del material descrito en el ejemplo 24 se introducen en un reactor de vidrio a 27°C, que contiene 2202 mg de isopreno y 901 mg de tertbutilhidroperóxido. La mezcla de reacción se agita, y se toma una muestra de reacción a 0.5 horas. La conversión de isopreno con respecto al máximo posible, es del 25 % con una selectividad a los

15 distintos epóxido del 53 %.

Reivindicaciones

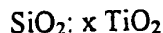
1.- Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 formados por Si y Ti en forma de titanosilicatos para la oxidación de compuestos orgánicos.

5

2.- Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 formados por Si y Ti y que además contienen grupos orgánicos unidos a los átomos de Si y/o Ti que conforman la estructura mesoporosa, como catalizadores de oxidación de compuestos orgánicos.

10

3.- Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 que responden a la fórmula química:



como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos y que se obtienen a partir de un precursor con estructura MCM-48 de fórmula química:



15

donde x puede variar entre 0.0001 y 0.5, S puede ser compuesto orgánico, como por ejemplo un surfactante catiónico, aniónico o neutro. Los surfactantes catiónicos responden a la fórmula $R_1R_2R_3R_4Q^+$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un hidrógeno o

20

un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro de los surfactantes catiónicos que pueden incorporarse a la composición del gel los llamados surfactantes geminales, $R_1R_2R_3QR_4QR_1R_2R_3$ o $R_1R_2R_3Q(R_4R_3QR_6QR_4R_3)Q_nR_1R_2R_3$ donde Q es un nitrógeno o fósforo y al menos uno de los sustituyentes R_1 - R_6 es un grupo alquilo o arilo con más de seis átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos

25

R_1 - R_6 son hidrógenos o grupos alquilo o arilo con menos de cinco átomos de carbono o mezclas de ellos. En estos casos dos de los grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 pueden estar interconectados dando lugar a compuestos ciclados. Los surfactantes catiónicos se introducen en la composición del gel de síntesis en forma de hidróxido, haluro, nitrato, sulfato, carbonato o silicato o mezclas de ellos. Ejemplos no limitantes de ellos son

30

cetiltrimetilamonio, dodeciltrimetilamonio, cetilpiridinio, cetiltrimetilfosfonio, etc.

S podrá referirse también a un surfactante neutro, en cuyo caso responden a la fórmula $R_1R_2R_3Q$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes

R_1 , R_2 , o R_3 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 o R_3 es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos, siendo ejemplos no limitantes dodecilamina, cetilamina y cetilpiridina. También podrán actuar como surfactantes neutros compuestos que responden a la fórmula nR-EO que consisten en un óxidos de alquilpolietileno, óxidos de alquil-arilpolietileno y copolímeros de alquilpolipropileno y alquiletileno, siendo ejemplos no limitantes los surfactantes comerciales denominados Tergitol 15-S-9, Triton X-114, Igepal RC-760, Pluronic 64 L, Tetronic y Sorbitan. También podrán ser incluidos en la formulación ésteres derivados de ácidos grasos obtenido por reacción con alcoholes de cadena corta, azúcares, aminoácidos, aminas y polímeros o copolímeros derivados del polipropileno, polietileno, poliacrilamida o polivinilalcohol, siendo ejemplos no limitantes lisolecitina, lecitina, dodecil éter de pentaóxietileno, fosfatidilaurildietanolamina, diglicerido de digalactosa y diglicerido de monogalactosa. El surfactante también puede ser un surfactante aniónico que responden a la fórmula RQ^- donde R es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y Q es un grupo sulfato, carboxílico, fosfato o sulfato, siendo ejemplos no limitantes el dodecilsulfato, ácido esteárico, Aerosol OT y fosfolípidos tales como fosfatil-colina y fosfatilo de dietanolamina. y n puede variar entre 0 y 0.5.

En el que el material orgánico correspondiente al grupo S se extrae por vía química.

4.- El uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos, que se preparan como los descritos en la reivindicación 3 pero en el que en una etapa posterior se someten a un proceso de silanización dando lugar a la formación de especies que contienen enlaces Si-C.

5.- El uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos, que se preparan como los descritos en la reivindicación 3, pero que se distingue de estos en el que los grupos conteniendo enlaces Si-C se introducen durante la etapa de síntesis previa a la eliminación del orgánico.

6.- El uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos, que se preparan como los descritos en la reivindicación 3 pero que se distinguen de estos en que el orgánico correspondiente al grupo S se elimina mediante una etapa de calcinación.

5

7.- El uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos, que se preparan como los descritos en la reivindicación 6 pero en el que en una etapa posterior se someten a un proceso de silanización dando lugar a la formación de especies que contienen enlaces Si-C.

10

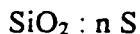
8.- El uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos, que se preparan como los descritos en la reivindicación 3 en el que el orgánico correspondiente al grupo S se elimina por medio de un proceso de extracción en mezclas alcohol/agua en condiciones supercríticas, o mediante tratamiento con un disolución de un ácido mineral u orgánico en un disolvente que puede ser agua, alcohol, hidrocarburos o mezclas de ellos.

15

9.- El uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos, que se preparan como los descritos en las reivindicaciones 4 y 7 en las que como agentes silanizantes se emplean compuestos que responden a la fórmula $R_1R_2R_3(R')Y$, $R_1R_2(R')_2Y$, $R_1(R')_3Y$ o $R_1R_2R_3Y-NH-Y$ $R_1R_2R_3$, en donde R_1 , R_2 y R_3 son grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser H o grupos alquilo o arilo que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos, R' es un grupo hidrolizable en las condiciones de preparación como por ejemplo grupos alcóxido o haluro. Y es un metal entre los que se prefiere Si, Ge, Sn o Ti. Siendo los procedimientos de metilación bien conocidos en el arte. De esta manera se funcionalizan la mayor parte del los grupos Si-OH y Ti-OH presentes en los materiales mesoporosos tipo MCM-48.

25

10.- Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 como soportes de las fases activas de titanio resultando en catalizadores activos para la oxidación de compuestos orgánicos. Los precursores de estos soportes responden a la fórmula química:



- 5 donde x puede variar entre 0.0001 y 0.5, S puede ser compuesto orgánico, como por ejemplo un surfactante catiónico, aniónico o neutro. Los surfactantes catiónicos responden a la fórmula $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Q}^+$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro de los surfactantes catiónicos que pueden incorporarse a la composición del gel los llamados surfactantes geminales, $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{QR}_4\text{QR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ o $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Q}(\text{R}_4\text{R}_5\text{QR}_6\text{QR}_4\text{R}_5)\text{Q}_n\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ donde Q es un nitrógeno o fósforo y al menos uno de los sustituyentes R_1 - R_6 es un grupo alquilo o arilo con más de seis átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos
- 15 R_1 - R_6 son hidrógenos o grupos alquilo o arilo con menos de cinco átomos de carbono o mezclas de ellos. En estos casos dos de los grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 pueden estar interconectados dando lugar a compuestos ciclados. Los surfactantes catiónicos se introducen en la composición del gel de síntesis en forma de hidróxido, haluro, nitrato, sulfato, carbonato o silicato o mezclas de ellos. Ejemplos no limitantes de ellos son
- 20 cetiltrimetilamonio, dodeciltrimetilamonio, cetilpiridinio, cetiltrimetilfosfonio, etc.

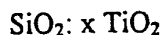
S podrá referirse también a un surfactante neutro, en cuyo caso responden a la fórmula $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Q}$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , o R_3 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 o R_3 es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos, siendo ejemplos no limitantes dodecilamina, cetilamina y cetilpiridina. También podrán actuar como surfactantes neutros compuestos que responden a la fórmula $n\text{R-EO}$ que consisten en un óxidos de alquilpolietileno, óxidos de alquil-aril-polietileno y copolímeros de alquilpolipropileno y alquiletileno, siendo ejemplos no limitantes los surfactantes comerciales denominados Tergitol 15-S-9, Triton X-114, Igepal

30 RC-760, Pluronic 64 L, Tetronic y Sorbitan. También podrán ser incluidos en la formulación ésteres derivados de ácidos grasos obtenido por reacción con alcoholes de cadena corta, azúcares, aminoácidos, aminas y polímeros o copolímeros derivados del

polipropileno, polietileno, poliacrilamida o polivinilalcohol, siendo ejemplos no limitantes lisolecitina, lecitina, dodecil éter de pentaóxietileno, fosfatildilaurildietanolamina, diglicerido de digalactosa y diglicerido de monogalactosa. El surfactante también puede ser un surfactante aniónico que responden a la fórmula RQ^- donde R es un grupo arilo o alquilo
5 conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y Q es un grupo sulfato, carboxílico, fosfato o sulfato, siendo ejemplos no limitantes el dodecilsulfato, ácido esteárico, Aerosol OT y fosfolípidos tales como fosfatil-colina y fosfatilo de dietanolamina. y n puede variar entre 0 y 0.5....

En el que el material orgánico correspondiente al grupo S se extrae por vía
10 química y/o por calcinación del mismo.

11.- Uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos, que responden a la fórmula química:



15 Y que se obtienen soportando especies activas de titanio sobre soportes mesoporosos tipo MCM-48 como los descritos en la reivindicación 10 y donde x puede variar entre 0.0001 y 0.5. Como precursores de las especies activas de Titanio se emplean compuestos de titanio entre los que se prefieren: haluros de titanio, alcóxidos de titanio, diclorotitanoceno o complejos de titanio en los que el átomo de titanio está coordinado
20 por un grupo dionato como acetilacetato, hexafluorotitanato amónico o sódico y cualquier complejo o sal iónica que contenga titanio en su composición y pueda ser susceptible de reaccionar con un grupo Si-OH. El exceso de reactivos se elimina por lavado y/o tratamiento térmico en atmósfera inerte, seguido por calcinación en aire en condiciones tales en las que se elimina la materia orgánica o halógenos que pudieran estar
25 presentes en el material titanosilicato mesoporoso tipo MCM-48 final.

12.- El uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos, que se preparan como los descritos en la reivindicación 11 pero en el que en una etapa posterior se someten a un proceso de
30 silanización dando lugar a la formación de especies que contienen enlaces Si-C.

13.- El uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos, que se preparan como el descrito en la reivindicación 12 en las que como agentes silanizantes se emplean compuestos que responden a la fórmula $R_1R_2R_3(R')Y$, $R_1R_2(R')_2Y$, $R_1(R')_3Y$ o $R_1R_2R_3Y-NH-Y$ $R_1R_2R_3$, en donde R_1 , R_2 y R_3 son grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser H o grupos alquilo o arilo que pueden estar o no funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos, R' es un grupo hidrolizable en las condiciones de preparación como por ejemplo grupos alcóxido o haluro. Y es un metal entre los que se prefiere Si, Ge, Sn o Ti. Siendo los procedimientos de metilación bien conocidos en el arte. De esta manera se funcionalizan la mayor parte del los grupos Si-OH y Ti-OH presentes en los materiales mesoporosos tipo MCM-48.

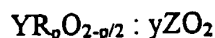
14.- El uso de materiales mesoporosos tipo MCM-48 como catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos, que se preparan como los descritos en las reivindicaciones 3 a 9 y 11 a 13, y en el que se emplea como agente oxidante un hidroperóxido orgánico como por ejemplo, sin ser por ello ejemplos limitantes, hidroperóxido de cumeno, terbutilhidroperóxido y etil-bencil-hidroperóxido.

15.- Un procedimiento de oxidación de compuestos orgánicos al correspondiente epóxido, aldehído o cetona que se caracteriza por llevarse a cabo en un reactor batch, CSTR o continuo de lecho fijo o fluidizado utilizando un sólido mesoporoso tipo MCM-48 que contiene silicio y titanio en su composición, y opcionalmente algún grupo que contenga enlaces Si-C o Ti-C, y preparado según reivindicaciones 1 a 13, y como agente oxidante hidroperóxidos orgánicos como por ejemplo, sin ser por ello limitantes, terbutilhidroperóxido, hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de etilbenceno.

16.- Un procedimiento de oxidación de olefinas lineales, ramificadas o cíclicas, como por ejemplo propileno, hexeno, octeno, ciclohexeno, isopreno, terpenos como α -pineno, terpinoleno, limoneno, α -cedreno, longifoleno y carifileno a los correspondientes epóxidos, aldehídos o cetonas que se caracteriza por llevarse a cabo en un reactor batch, CSTR o continuo de lecho fijo utilizando un sólido mesoporoso tipo MCM-48 que
5 contiene silicio y titanio en su composición, y opcionalmente algún grupo que contenga enlaces Si-C o Ti-C, y preparado según reivindicaciones 1 a 13, y como agente oxidante hidroperóxidos orgánicos como por ejemplo, sin ser por ello limitantes, terbutilhidroperóxido, hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de etilbenceno.

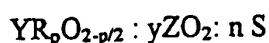
10

17.- Un material mesoporoso tipo MCM-48 cuya composición responde a la fórmula química:



en donde Y representa a uno o varios elementos de valencia 4, preferentemente Si, Ge, Ti, Zr o Sn, R es hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, poliaromático que puede o no estar
15 funcionalizado con grupos ácido, amino, tiol, etc y se encuentra ligado a la estructura a través de enlaces C-Y. p puede variarse entre 10^{-5} y 0.75. Z es un elemento tetravalente minoritario en la composición ($10^{-5} < y < 0.25$) que puede ser Si, Ge, Ti, V, Zr o Sn.

20 18.- Un material mesoporoso tipo MCM-48 cuya composición responde a la fórmula:



en donde Y representa a uno o varios elementos de valencia 4, preferentemente Si, Ge, Ti, Zr o Sn, R es hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, poliaromático que puede o no estar funcionalizado con grupos ácido, amino, tiol, etc y se encuentra unido directamente a los
25 átomos que componen la estructura por medio de enlaces C-Y. p puede variarse entre 10^{-5} y 0.75. Z es un elemento tetravalente minoritario en la composición ($10^{-5} < y < 0.25$) que puede ser Si, Ge, Ti, V, Zr o Sn. Y donde S representa a un surfactante catiónico, neutro o aniónico.

19.- Un procedimiento de preparación en un solo paso de un material mesoporoso con estructura tipo MCM-48 según reivindicación 17 caracterizado por que en la etapa de síntesis se introduce un precursor $R_jY L_{4-j}$ donde Y puede ser Si, Ge, Sn, Ti o Zr y R un hidrógeno o grupo orgánico prefiriéndose cadenas alquílicas de 1 a 22 carbonos, aromáticos o poliaromáticos. R podrá además contener grupos funcionales orgánicos tales como aminas, ácidos, haluros, esterres, grupos sulfónicos y tioles. L es un grupo que puede hidrolizarse en el medio de síntesis, prefiriéndose haluros, amino, etóxido, metóxido, propóxido, butóxido y alcóxidos en general como por ejemplo metiltriethoxisilano, metiltriclorogermano, iodopropiltrimetoxisilano, dicloruro de titanoceno, metiltricloroestaño, hexametildisilazano, dietildiclorosilano etc.

20.- Un procedimiento de preparación en un solo paso de un material mesoporoso con estructura tipo MCM-48 según reivindicación 18 en el que S es un surfactante catiónico, neutro o aniónico. Los surfactantes catiónicos responden a la fórmula $R_1R_2R_3R_4Q$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36., y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro de los surfactantes catiónicos que pueden incorporarse a la composición del gel los llamados surfactantes geminales, $R_1R_2R_3QR_4QR_1R_2R_3$ o $R_1R_2R_3Q(R_4R_5QR_6QR_4R_5)_nQR_1R_2R_3$ donde Q es un nitrógeno o fósforo y al menos uno de los sustituyentes R_1 - R_6 es un grupo alquilo o arilo con más de seis átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos R_1 - R_6 son hidrógenos o grupos alquilo o arilo con menos de cinco átomos de carbono o mezclas de ellos. En estos casos dos de los grupos R_1 , R_2 , R_3 o R_4 pueden estar interconectados dando lugar a compuestos ciclados. Los surfactantes catiónicos se introducen en la composición del gel de síntesis en forma de hidróxido, haluro, nitrato, sulfato, carbonato o silicato o mezclas de ellos. Ejemplos no limitantes de ellos son el cetiltrimetilamonio, el dodeciltrimetilamonio, cetilpiridinio, cetiltrimetilfosfonio, etc.

S podrá referirse también a un surfactante neutro, en cuyo caso responden a la fórmula $R_1R_2R_3Q$ donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , o R_3 es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36., y cada uno de los restantes grupos R_1 , R_2 o R_3 es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo

con menos de cinco carbonos, siendo ejemplos no limitantes dodecilamina, cetilamina y cetilpiridina. También podrán actuar como surfactantes neutros compuestos que responden a la fórmula nR-EO que consiste en un oxidos de alquilpolietieno, oxidos de alquil-aril-polietileno y copolímeros de alquilpolipropileno y alquiletileno, siendo ejemplos no limitantes los surfactantes comerciales denominados Tergitol 15 S 9, Triton X-114, Igepal RC-760, Pluronic 64 L, Tetronic y Sorbitan. También podrán ser incluidos en la formulación ésteres derivados de ácidos grasos obtenido por reacción con alcoholes de cadena corta, azucres, aminoácidos, aminas y polímeros o copolímeros derivados del polipropileno, polietileno, poliacrilamida o polivinilalcohol, siendo ejemplos no limitantes lisolecitina, lecitina, dodecil éter de pentaoxietileno, fosfatilo de dilaurildietanolamina, diglicerido de digalactosa y diglicerido de monogalactosa. El surfactante también puede ser un surfactante aniónico que responden a la fórmula RQ^- donde R es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y Q es un grupo sulfato, carboxílico, fosfato o sulfato, siendo ejemplos no limitantes el dodecilsulfato, ácido esteárico, Aerosol OT y fosfolípidos tales como fosfatil-colina y fosfatilo de dietanolamina.

21.- Un procedimiento de preparación en un solo paso de un material mesoporoso con estructura tipo MCM-48 según reivindicaciones 18 y 19 en el que el surfactante se elimina por medio de un proceso de extracción mediante tratamiento con un disolución de un ácido mineral u orgánico en un disolvente que puede ser agua, alcohol, hidrocarburos o mezclas de ellos.

22.- Procedimiento de preparación según reivindicaciones 18, 19 y 20 y en el que un material según reivindicación 16 se somete a una etapa posterior de silanización dando lugar a la formación de nuevas especies que contienen enlaces Si-C y/o Ti-C.

1/2

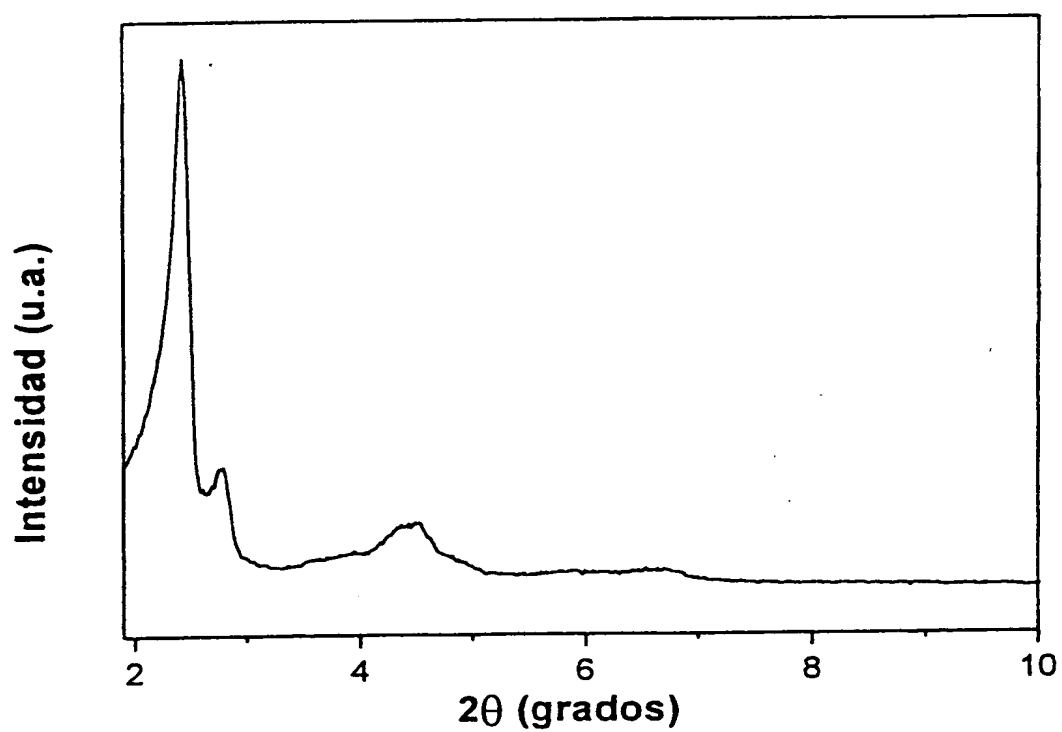


Figura 1

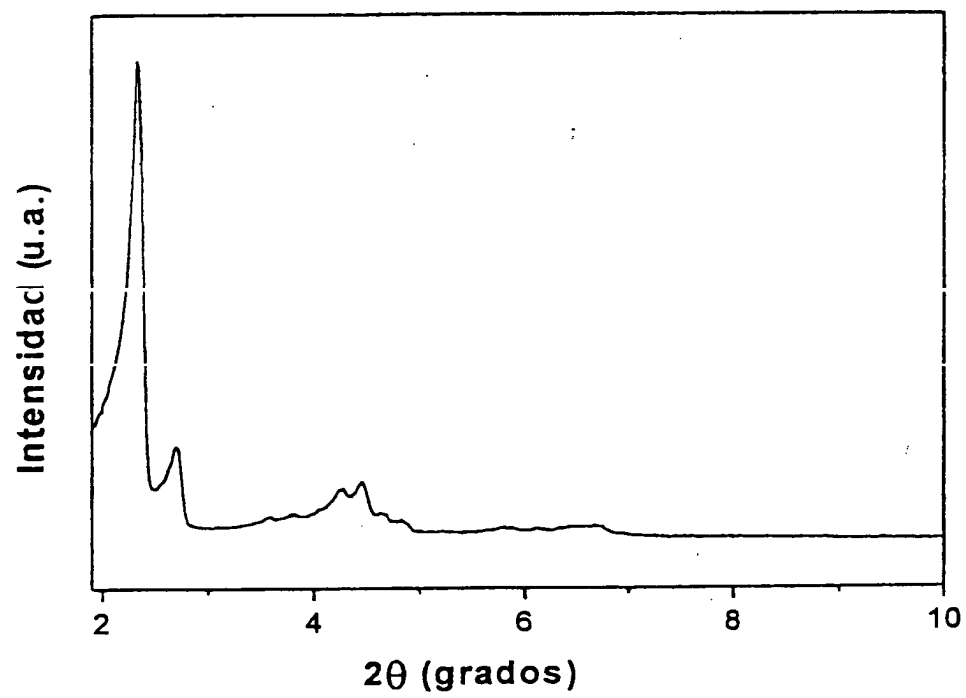


Figura 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 00/00030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C01B 39/48, B01J 29/89, C07D 301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS, WPI, EPODOC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TATSUMI, T. et al. Remarkable activity enhancement by trimethylsilylation in oxidation of alkenes and alkanes with H ₂ O ₂ , catalyzed by titanium-containing mesoporous molecular sieves. Chem. Commun. (Cambridge) 1998, n° 3, pages 325-326; ISSN: 1359-7345	1-18
X	KOYANO, K.A. et al. Synthesis of titanium-containing mesoporous molecular sieves with a cubic structure. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, Vol. 105 (Progress in Zeolite and Microporous Materials, pt.A), pages 93-100; ISSN: 0167-2991	1,3,6,8,10,11,14-16
X	ZHANG, W. et al. Transition metal substituted derivatives of cubic MCM-48 mesoporous molecular sieves. Catal. Lett. 1996, Vol. 38, n°s. 3,4, pages 261-265; ISSN: 1011-372X	1,3,6,8,10,11,14-16
X	MOREY, M. et al. A new step toward transition metal incorporation in cubic mesoporous materials: preparation and characterization of Ti-MCM-48. Microporous Mater. 1996, Vol. 6, n° 2, pages 99-104, ISSN: 0927-6513	1,3,6,8,10,11,14-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 May 2000 (22.05.00)

Date of mailing of the international search report

01 June 2000 (01.06.00)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 00/00030

Recuadro I Observaciones cuando se estime que algunas reivindicaciones no pueden ser objeto de búsqueda (Continuación del punto 1 de la primera hoja)

De conformidad con el artículo 17.2.a), algunas reivindicaciones no han podido ser objeto de búsqueda por los siguientes motivos:

1. ☐ Las reivindicaciones n°: se refieren a un objeto con respecto al cual esta Administración no está obligada a proceder a la búsqueda, a saber:
2. ☐ Las reivindicaciones n°: se refieren a elementos de la solicitud internacional que no cumplen con los requisitos establecidos, de tal modo que no pueda efectuarse una búsqueda provechosa, concretamente:
3. ☐ Las reivindicaciones n°: son reivindicaciones dependientes y no están redactadas de conformidad con los párrafos segundo y tercero de la regla 6.4.a).

Recuadro II Observaciones cuando falta unidad de invención (Continuación del punto 2 de la primera hoja)

La Administración encargada de la Búsqueda Internacional ha detectado varias invenciones en la presente solicitud internacional, a saber:

- INVENCION 1: Reivindicaciones 1-14, 17-22
- INVENCION 2: Reivindicaciones 15,16

1. ☐ Dado que todas las tasas adicionales han sido satisfechas por el solicitante dentro del plazo, el presente informe de búsqueda internacional comprende todas las reivindicaciones que pueden ser objeto de búsqueda.
2. ☒ Dado que todas las reivindicaciones que pueden ser objeto de búsqueda pueden serlo sin un esfuerzo particular que justifique una tasa adicional, esta Administración no ha invitado al pago de ninguna tasa de esta naturaleza.
3. ☐ Dado que tan sólo una parte de las tasas adicionales solicitadas ha sido satisfecha dentro del plazo por el solicitante, el presente informe de búsqueda internacional comprende solamente aquellas reivindicaciones respecto de las cuales han sido satisfechas las tasas, concretamente las reivindicaciones n°:
4. ☐ Ninguna de las tasas adicionales solicitadas ha sido satisfecha por el solicitante dentro de plazo. En consecuencia, el presente informe de búsqueda internacional se limita a la invención mencionada en primer término en las reivindicaciones, cubierta por las reivindicaciones n°:

Indicación en cuanto a la reserva ☐ Las tasas adicionales han sido acompañadas de una reserva por parte del solicitante.

☐ El pago de las tasas adicionales no ha sido acompañado de ninguna reserva.

Formulario PCT/ISA/210 (continuación de la primera hoja (1)) (julio 1998)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ ES00/00030

C (Continuación).

DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	MOREY, M. et al. A new step toward transition metal incorporation in cubic mesoporous materials: preparation and characterization of Ti-MCM-48. Microporous Mater. 1996, Vol. 6, n° 2, páginas 99-104, ISSN: 0927-6513	1,3,6,8,10,11,14-16

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ES 00/00030

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C01B 39/48, B01J 29/89, C07D 301/12

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CAS, WPI, EPODOC

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	TATSUMI, T. et al. Remarkable activity enhancement by trimethylsilylation in oxidation of alkenes and alkanes with H ₂ O ₂ catalyzed by titanium-containing mesoporous molecular sieves. Chem. Commun. (Cambridge) 1998, n° 3, páginas 325-326; ISSN: 1359-7345	i-18
X	KOYANO, K.A. et al. Synthesis of titanium-containing mesoporous molecular sieves with a cubic structure. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, Vol. 105 (Progress in Zeolite and Microporous Materials, pt.A), páginas 93-100; ISSN: 0167-2991	1,3,6,8,10,11,14-16
X	ZHANG, W. et al. Transition metal substituted derivatives of cubic MCM-48 mesoporous molecular sieves. Catal. Lett. 1996, Vol. 38, n°s. 3,4, páginas 261-265; ISSN: 1011-372X	1,3,6,8,10,11,14-16

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☐ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"Z" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 22 Mayo 2000 (22.05.2000)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
1 JUN 2000 11.06.00

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
n° de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado
N. VERA GUTIÉRREZ
n° de teléfono + 34 1 3495475

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 00/00030

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

-INVENTION 1: Claims 1-14, 17-22

-INVENTION 2: Claims 15, 16

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.